

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-164777

(43) 公開日 平成9年(1997)6月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M	5/40		B 4 1 M	5/26 F
B 3 2 B	7/06		B 3 2 B	7/06

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-347959

(22) 出願日 平成7年(1995)12月14日

(71) 出願人 000108410

ソニーケミカル株式会社

東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号

(72) 発明者 佐直 雄二

栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会社内

(72) 発明者 阿部 哲也

栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会社内

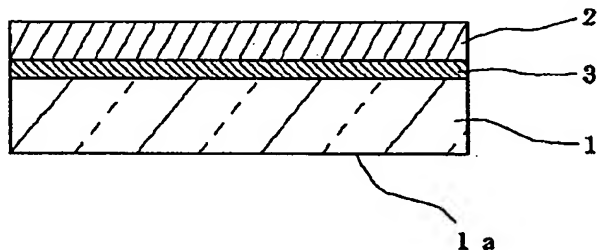
(74) 代理人 弁理士 田治米 登 (外1名)

(54) 【発明の名称】 熱転写記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 通常の使用時の環境温度において、インク落ち現象や貼り付き現象等がなく、実用的な転写画像濃度を保持し、しかも転写画像に優れた耐擦過性を付与できる熱転写記録媒体を提供する。

【解決手段】 基材1、剥離層3及び熱溶融転写性インク層2が順次積層された熱転写記録媒体において、剥離層3をワックス、ゴム系エラストマー及びカプロラクトン系オリゴマーから構成し且つカプロラクトン系オリゴマーの剥離層中の含有量を5〜25重量%とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材、剥離層及び熱溶融転写性インク層が順次積層された熱転写記録媒体において、剥離層がワックス、ゴム系エラストマー及びカプロラクトン系オリゴマーを含有し且つカプロラクトン系オリゴマーの剥離層中の含有量が5～25重量%であることを特徴とする熱転写記録媒体。

【請求項2】 カプロラクトン系オリゴマーの数平均分子量が10000以下である請求項1記載の熱転写記録媒体。

【請求項3】 ゴム系エラストマーの剥離層中の含有量が1～20重量%である請求項1又は2記載の熱転写記録媒体。

【請求項4】 ゴム系エラストマーの剥離層中の含有量が3～8重量%である請求項3記載の熱転写記録媒体。

【請求項5】 ゴム系エラストマーがスチレン系エラストマーである請求項1～4のいずれかに記載の熱転写記録媒体。

【請求項6】 ワックスの剥離層中の含有量が70～95重量%である請求項1～5のいずれかに記載の熱転写記録媒体。

【請求項7】 ワックスの主成分がJIS-2235による針入度が2以下である請求項1～6のいずれかに記載の熱転写記録媒体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、熱溶融転写画像を形成するための熱転写記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、商品タグにバーコードを印刷したり、あるいはパーソナルコンピュータなどで作成した文字情報や画像情報を紙などの被記録媒体に印刷する際に、熱溶融転写型の熱転写記録媒体が広く使用されている。

【0003】このような熱転写記録媒体としては、ポリエステルフィルムなどの基材上に、熱溶融転写成分としてワックスを含有する熱溶融転写性インク層が形成されているものが一般的である。これを用いて画像情報を被記録媒体へ熱転写する場合、熱転写記録媒体の熱溶融転写性インク層を被記録媒体に重ね、基材の裏面からサーマルヘッドにより画像情報に応じて熱溶融転写性インク層を加熱して溶融させ、その溶融した部分を被記録媒体に転写し、熱転写記録媒体を被記録媒体から引き剥がすことにより行なわれている。

【0004】ところが、基材上に熱溶融転写性インク層が直接形成された熱転写記録媒体の場合、基材を構成する樹脂材料と熱溶融転写性インク層のワックスとの間の親和性が低いために、熱溶融転写性インク層と基材との間の接着性が良好でないという問題がある。このため、熱転写記録媒体をプリンターに装着する際の基材の折れ

や伸びに応じて熱溶融転写性インク層の抜け落ち（インク落ち現象）が生じたり、熱転写時に熱転写記録媒体を被記録媒体から引き離す際に、インク層の加熱部のみが被記録媒体に転写するのではなく、熱転写記録媒体を引き剥がす方向において加熱部に連続する非加熱部が尾を引くように転写してしまうという尾引き現象が生じたりする。また、特に環境温度が下がる冬期には、基材から熱溶融転写性インク層が剥離してしまうという現象も生ずる。

【0005】そこで、このような問題を解決するために、最近では基材と熱溶融転写性インク層との間に、熱転写後の引き剥がしの際に凝集破壊する剥離層を設けることが提案されている。例えば、特開平4-78585号公報には、熱溶融転写性インク層の接着性を向上させるために、ワックスに加えて、ワックスに対して高い親和性を持たないが種々の樹脂基材に対し良好な接着性を有するゴム系エラストマーを配合し、更に、特に低温での接着性を改善するために、ワックスとゴム系エラストマーとの双方に良好な親和性を有し、インク層の凝集力を高める酢酸ビニル-エチレン共重合体（EVA）を配合した組成物から剥離層を形成することが開示されている。

【0006】また、特開平7-232483号公報には、酢酸ビニル-エチレン共重合体（EVA）に代えてカプロラクトン系オリゴマーを、ワックスとゴム系樹脂とに添加した組成物から上述のような剥離層を形成することが開示されている。この場合、カプロラクトン系オリゴマーの剥離層中の含有量は、30重量%以上となっている。

【0007】なお、このような剥離層には、熱転写の際に凝集破壊して転写画像の表面を覆い、それにより転写画像の耐擦過性を向上させることが期待されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平4-78585号公報に記載されているように、ワックスとゴム系エラストマーとEVAとから剥離層を構成した場合には、ワックスに対して比較的高い溶融粘度を有するEVAがワックスに対して良好な相溶性を有するために、熱転写時の剥離層の溶融粘度が増加してしまい、熱転写の際に剥離層の加熱部分が凝集破壊しないという問題がある。その結果、熱溶融転写性インク層も被記録媒体に全く転写せずに剥離層上に残存する現象（貼り付き現象）や断続的に筋状に転写する現象（ジャーキ現象）が発生する。特に、貼り付き現象やジャーキ現象は、環境温度が上昇した場合に発生する頻度が高い。また、低温でのインク落ち現象を防止するためには、ゴム系エラストマーの配合量を増大させる必要があるが、その場合には剥離層の自己凝集力が高まって接着性が高まり、そのために剥離層が凝集破壊しないという問題がある。このため、熱溶融転写性インク層が剥離層上に残存

し、画像に白メケなどの転写不良が生ずる。

【0009】また、特開平7-232483号公報に開示されているように、ワックスとゴム系樹脂と30重量%以上の含有量のカプロラクトン系オリゴマーとから剥離層を構成した場合には、その剥離層を備えた熱転写記録媒体により形成された転写画像の反射濃度が低いという問題があった。

【0010】本発明は、以上の従来技術の課題を解決しようとするものであり、通常の使用時の環境温度において、インク落ち現象や貼り付き現象等がなく、実用的な転写画像濃度を保持し、しかも転写画像に優れた耐擦過性を付与できる熱転写記録媒体を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、EVAに代えて特定範囲の量のカプロラクトン系オリゴマーを使用し、これをワックスとゴム系エラストマーと併用して剥離層を形成することにより上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0012】即ち、本発明は、基材、剥離層及び熱溶融転写性インク層が順次積層された熱転写記録媒体において、剥離層がワックス、ゴム系エラストマー及びカプロラクトン系オリゴマーを含有し且つ剥離層中のカプロラクトン系オリゴマーの含有量が5～25重量%であることを特徴とする熱転写記録媒体を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】図1は本発明の熱転写記録媒体の断面図であり、この媒体は、基材1と熱溶融転写性インク層2との間に剥離層3が設けられている構造を有する。ここで、剥離層3は、主としてワックスとゴム系エラストマーとカプロラクトン系オリゴマーとから構成されている。これにより、通常の使用環境温度（約5～40℃）の範囲内で、実用的な転写画像濃度を保持しつつ、熱転写時のインク落ち現象や貼り付き現象を大きく抑制することができ、しかも得られた転写画像の耐擦過性を向上させることができる。

【0015】本発明において使用するカプロラクトン系オリゴマーは、 ϵ -カプロラクトンモノマーを開環重合すること等により得られるオリゴマーである。ここで、 ϵ -カプロラクトンモノマーとしては、未置換の ϵ -カプロラクトンでもよいが、ヒドロキシ基、カルボキシル基などの置換基を有する変性 ϵ -カプロラクトンモノマーを使用することもでき、例えば ϵ -カプロラクトンジオール、 ϵ -カプロラクトントリオールなどを使用できる。この場合、例えば、分子量や使用するモノマーが異なる2種以上のオリゴマーを併用してもよい。

【0016】 ϵ -カプロラクトン系オリゴマーとしては、分子量が大きすぎるとオリゴマーの内部凝集力が増大して剥離層3が凝集破壊しにくくなり、そのため熱転

写時に貼り付き現象やジャーキ現象が生ずるので、数平均分子量が10000以下のものを使用することが好ましい。

【0017】カプロラクトン系オリゴマーの剥離層3中の含有量は、5～25重量%、好ましくは5～10重量%である。その含有量が5重量%を下回ると特に高温環境下での貼り付き現象が生じ、25重量%を超えると転写画像の反射濃度が実用上問題のある程度にまで低下する。

【0018】本発明において使用するゴム系エラストマーとしては、低温（例えば約5℃）での接着強度安定性に優れたものを使用することが好ましい。このようなゴム系エラストマーとしては、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、メチルシリコンゴム、ビニル-メチルシリコンゴム、フェニル-メチルシリコンゴム、フッ化シリコンゴム、フッ化ビニリデン系ゴム、フッ素フェゼン系ゴムなどの配合エラストマー；スチレン-ブタジエン-スチレンゴム（SBS）、スチレン-イソプレン-スチレンゴム（SIS）、スチレン-ポリオレフィン（エチレン-ブチレン）-スチレンゴム（SEBS）などのスチレン系エラストマー；あるいはポリオレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、塩化ビニル系エラストマーなどを挙げることができる。中でも、ワックスに対する相溶性が低いという点からスチレン系エラストマーを好ましく使用することができる。

【0019】なお、ゴム系エラストマーは2種以上を併用してもよい。

【0020】ゴム系エラストマーの剥離層3中の含有量は、少なすぎると低温でのインク落ち現象が生じやすくなり、多すぎると熱転写時の貼り付き現象が生じやすくなるので、好ましくは1～20重量%、より好ましくは3～8重量%である。

【0021】本発明において使用するワックスとしては、従来より熱溶融転写型の熱転写記録媒体において熱溶融転写成分として使用されている種々のワックスを使用することができ、例えば、カルナバワックス、キャンデリラワックスなどの天然ワックス、ポリエチレンワックス、パラフィンワックスなどの合成ワックスなどの1種以上を使用することができる。中でも、ワックスの主成分として、転写画像濃度や耐擦過性の点からJIS-2235による針入度が好ましくは2以下、より好ましくは1以下のものを使用することが好ましい。

【0022】ワックスの剥離層3中の含有量は、少なすぎると熱溶融しにくくなって熱転写性が低下する傾向があり、多すぎると相対的にカプロラクトン系オリゴマーやゴム系エラストマーの含有量が必要量に達しなくなる

ので、好ましくは70～95重量%、より好ましくは85～90重量%である。

【0023】なお、剥離層3には公知の添加剤、例えば、ジオクチルフタレートなどの可塑剤、各種界面活性剤、炭酸カルシウムやカーボンなどの各種フィラーや、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、テルペン樹脂、ロジン系樹脂、石油系樹脂などの熱可塑性樹脂を、必要に応じて適宜添加することができる。

【0024】剥離層3の層厚は、薄すぎると剥離層とインク層とが混合してしまい、特に熱溶融転写性インク層に熱転写時にタック性を有するバインダーを使用した場合には貼り付き現象やジャーク現象が発生するおそれがあり、厚すぎると熱応答性や転写感度が低下し、しかも低温時に安定的にインク落ちを防止することができないので、好ましくは0.2～1.5 μ m、より好ましくは0.5～1.0 μ mである。

【0025】本発明における基材1としては、熱溶融転写型の従来の熱転写記録媒体において使用されている基材と同様なものを使用することができる。例えば、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリサルフォンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、コンデンサペーパーなどを使用することができる。

【0026】基材1の層厚は、特に限定されないが、通常2～20 μ m、好ましくは4～7 μ mである。

【0027】本発明における熱溶融転写性インク層としては、熱溶融転写型の従来の熱転写記録媒体において使用されている熱溶融転写性インク層と同様な構成とすることができる。例えば、カーボンブラックなどの着色剤、カルナバワックス、パラフィンワックスなどのワックス類、エチレン-酢酸ビニルなどの樹脂類等を均一に混合分散させたものを層状に成形した構成とすることができる。層厚は必要に応じて適宜決定することができる。

【0028】本発明の熱転写記録媒体の基材1の剥離層3と反対側の面1aには、熱転写時のサーマルヘッドの貼り付きを防止し、熱転写記録媒体の円滑な搬送を可能とするために、シリコン樹脂、フッ素樹脂などからなる耐熱滑性層を設けることが好ましい。

【0029】本発明の熱転写記録媒体は、常法に従って製造することができる。例えば、ワックスとゴム系エラストマーとカプロラクトン系オリゴマーとをトルエンなどの溶媒に均一に混合して剥離層形成用塗工液を調製し、その塗工液を、片面に耐熱滑性層が形成された基材の非耐熱滑性処理面に常法により塗工し乾燥することにより剥離層を形成し、更にその上に熱溶融転写性インク層形成用組成物を塗工し乾燥することによりインク層を形成することにより本発明の熱転写記録媒体が得られる。

【0030】本発明の熱転写記録媒体は、従来の熱溶融

転写型の熱転写記録媒体と同様に使用することができる。例えば、サーマルヘッドを備えた熱転写プリンターに装着し、紙などの被記録媒体にその熱溶融転写性インク層を重ね合せ、基材側からサーマルヘッドにより画像情報に応じて加熱することにより被記録媒体上に熱転写画像を形成すればよい。

【0031】

【実施例】以下、本発明の熱転写記録媒体を実施例に従って具体的に説明する。

【0032】実施例1～10及び比較例1～6

表1～表3に示す各実施例及び比較例の配合成分を混合し、得られた各混合物100重量部とトルエン560重量部とを均一に混合することにより各実施例及び各比較例の剥離層形成用組成物を調製した。

【0033】

【表1】

成分	実施例 (重量%)				
	1	2	3	4	5
カルナバワックス*1	87.5	42.5	—	87.5	85
パラフィンワックス*2	—	42.5	—	—	—
モンタワックス*3	—	—	90	—	—
SISエラストマー*4	7.5	5	5	—	5
SBSエラストマー*5	—	—	—	7.5	—
カプロラクトン系オリゴマー*6	5	10	5	5	10
カプロラクトン系オリゴマー*7	—	—	—	—	—

【0034】表1注(表2～表4においても同じ)。

*1: カルナバ2号、野田ワックス社製; 針入度(JIS 2235)=1以下

*2: HNP-3、日本精ロウ社製; 針入度(JIS 2235)=6以下

*3: ヘキストEワックス、ヘキスト社製; 針入度(JIS 2235)=1.6

*4: スチレン/イソブレン/スチレンコポリマー、カリフレッスクTR1107P、シェルジャパン社製

*5: スチレン/ブタジエン/スチレンコポリマー、タフテックH-1052、旭化成社製

*6: ブラクセルHIP(数平均分子量約10000)、ダイセル化学工業社製

*7: ブラクセル220(数平均分子量約2000)、ダイセル化学工業社製

【0035】

【表2】

(重量%)

【表3】

成分	実施例				
	6	7	8	9	10
カルナバワックス*1	42.5	75	87.5	82.5	72.5
パラフィンワックス*2	42.5	—	—	—	—
モンタンワックス*3	—	—	—	—	—
SISエラストマー*4	5	5	2.5	2.5	2.5
SBSエラストマー*5	—	—	—	—	—
カーボナート系オリゴマー*6	—	—	—	—	—
カーボナート系オリゴマー*7	10	20	10	15	25

【0036】

(重量%)

成分	比較例					
	1	2	3	4	5	6
カルナバワックス*1	85	90	90	85	65	—
パラフィンワックス*2	—	—	—	—	—	—
モンタンワックス*3	—	—	—	—	—	—
SISエラストマー*4	15	—	—	—	5	—
SBSエラストマー*5	—	—	—	—	—	—
カーボナート系オリゴマー*6	—	10	5	5	—	—
カーボナート系オリゴマー*7	—	—	—	—	30	—
エチレン-酢酸ビニルコポリマー*8	—	—	5	10	—	—

【0037】表3注

*8: スミテートMB-11, 住友化学工業社製

【0038】得られた組成物を、裏面に耐熱滑性層が設けられた6 μ m厚のポリエステルフィルム基材(帝人社製)上に、バーコーターにより乾燥膜厚が1 μ mとなるように塗布し乾燥して剥離層を形成した。

【0039】次に、剥離層上に、表4に示す配合を均一に混合することにより、熱溶融転写性インク層形成用組

成物を調製した。得られた組成物を、剥離層上にバーコーターを用いて乾燥厚が3 μ mとなるように塗工し、100℃のオーブン中で乾燥して熱溶融転写性インク層を形成することにより熱転写記録媒体を作製した。

【0040】なお、比較例6は、剥離層を設けることなく、基材上に直接に熱溶融転写性インク層を形成した例である。

【0041】

【表4】

成分	重量部
カルナバワックス*1	31
パラフィンワックス*2	20
カーボンブラック*9	45.5
エチレン-酢酸ビニルコポリマー*10	4
ポリスチレン*11	10
ポリスチレン*12	20
トルエン	213

【0042】表4注

*9: MHI-209, 御国色素社製

*10: スミテートKA-31, 住友化学工業社製

*11: エンデックス155, ハーキュレス社製

*12: クリスタレックス5140, ハーキュレス社製

【0043】(評価)

(1) 画像品質試験

各実施例及び各比較例で得られた熱転写記録媒体をバー

コードプリンター(B-30, テック社製)に装着し、印字エネルギー13mJ/mm²、印字速度102mm/sec、印字時の環境温度5℃、25℃又は40℃という条件でラベル(FASSON 1C, FASSON社製)にバーコードを印字した。得られ印字物の画像品質について以下の評価基準に従って評価した。その結果を表5及び表6に示す。

【0044】なお、5℃での印字の際の「インク落ち現象」の有無、及び40℃での印字の際の「貼り付き又は

ジャーキ現象」の有無について合せて観察し、その結果を表5及び表6に併記した。

【0045】

画像品質評価基準

ランク 状態

◎： 対照（25℃において比較例3の熱転写記録媒体で得られた画像の品質）よりも優れた画像品質である場合

○： 対照と同程度の画像品質である場合

△： 対照よりもわずかに劣った画像品質である場合

×： 対照よりも非常に劣った画像品質である場合

【0046】(2) 印字物の画像濃度試験

上記(1)の画像品質試験と同様に印字を行ない、25℃において得られた印字物の画像反射濃度(OD)をマクベス濃度計(TR924)にて測定した。その測定値を以下の評価基準に従って評価した。得られた結果を表5及び表6に示す。

【0047】

画像濃度評価基準

ランク 画像反射濃度(OD)

◎： $1.9 \leq OD$

○： $1.8 \leq OD < 1.9$

△： $1.7 \leq OD < 1.8$

×： $OD < 1.7$

【0048】(3) 耐擦過性試験

ラベルとしてテック社製のK8TBを使用する以外は、上記(1)の画像品質試験と同様に印字を行なった。得られた印字物の画像面を、ラビングテスター試験機(A B-301, テスター産業社製)を使用し、800g/cm²という負荷をかけた状態で綿布を20往復させ

た。次に、印字物の画像と接触した綿布の面に転移したインクの反射濃度(OD)をマクベス濃度計(TR924)を用いて測定した。その測定値を以下の評価基準に従って評価した。得られた結果を表5及び表6に示す。なお、それぞれの実施例の剥離層中のカプロラクトン系オリゴマー(CL)の含有量(wt%)を表5又は表6に示した。

【0049】

耐擦過性評価基準

ランク 画像反射濃度(OD)

◎： $OD \leq 0.17$

○： $0.17 < OD \leq 0.21$

△： $0.21 < OD \leq 0.26$

×： $0.26 < OD$

【0050】

【表5】

評価項目	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
画像品質										
5℃の場合	◎	○	○	○	◎	△	◎	△	○	○
(1ヶ落ち)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
25℃の場合	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
40℃の場合	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
(貼り付き)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
反射濃度	◎	○	○	○	◎	○	○	◎	○	△
OD	1.94	1.80	1.81	1.87	1.93	1.85	1.87	1.90	1.87	1.70
耐擦過性	◎	△	△	◎	○	△	◎	◎	○	○
OD	0.16	0.22	0.24	0.15	0.19	0.25	0.16	0.15	0.21	0.21
CL(wt%)	5	10	5	5	10	10	20	10	15	25

【0051】

【表6】

評価項目	比較例					
	1	2	3	4	5	6
画像品質						
5℃の場合	◎	×	×	×	○	△
(1ヶ落ち)	なし	あり	あり	あり	なし	あり
25℃の場合	△	◎	○	○	◎	○

40℃の場合 (貼り付き)	×	◎	△	×	◎	○
反射濃度	○	○	○	◎	×	○
OD	1.87	1.86	1.86	1.97	1.64	1.86
耐擦過性	○	○	◎	○	△	×
OD	0.18	0.20	0.17	0.21	0.23	0.30
CL (wt%)	0	10	5	5	30	0

【0052】表6の結果から、カプロラクトン系オリゴマーを使用することなくワックスとゴム系エラストマーとから剥離層を形成した比較例1の熱転写記録媒体は、高温(40℃)で得られる画像品質が低下し、しかも貼り付きが観察された。また、ゴム系エラストマーを使用することなくワックスとカプロラクトン系オリゴマーとから剥離層を形成した比較例2の熱転写記録媒体は、低温(5℃)での画像品質が低下し、しかもインク落ち現象が観察された。

【0053】更に、ワックスとカプロラクトン系オリゴマーとに加えて、ゴム系エラストマーに代えてEVAを使用して剥離層を形成した比較例3及び4の熱転写記録媒体は、特に低温での画像品質が低下し、インク落ち現象も観察された。

【0054】また、カプロラクトン系オリゴマーを30重量%の割合で含有する剥離層を有する比較例5の熱転写記録媒体の場合、転写画像の反射濃度が低いことがわかる。また、剥離層を設けていない比較例6の熱転写記

録媒体の場合、転写画像の耐擦過性が低いことがわかる。

【0055】それに対し、ワックスとゴム系エラストマーと5～25重量%のカプロラクトン系オリゴマーとを使用して剥離層を形成した実施例1～10の熱転写記録媒体は、表5に示されるように「×」と評価された評価項目はなく、実用的な熱転写記録媒体であることがわかる。

【0056】

【発明の効果】本発明の熱転写記録媒体は、通常の使用時の環境温度において、インク落ち現象や貼り付き現象等がなく、実用的な転写画像濃度を保持し、しかも転写画像に優れた耐擦過性を付与できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱転写記録媒体の断面図である。

【符号の説明】

- 1 基材
- 2 熱溶融転写性インク層
- 3 剥離層

【図1】

